

## MATALLOCENE CONTAINING FLUORENYL GROUP AND ITS USE ON POLYMERIZATION OF OLEFIN

Publication number: JP10226695

Publication date: 1998-08-25

Inventor: ALT HELMUT G; PALACKAL SYRIAC J; PATSIDIS KONSTANTINOS; WELCH M BRUCE; GEERTS ROLF L; HSIEH ERIC TSU-YIN; MCDANIEL MAX P; HAWLEY GIL R; SMITH PAUL D

Applicant: PHILLIPS PETROLEUM CO

Classification:






- International: **B01J31/22; C07C13/567; C07C51/31; C07C51/373; C07C51/377; C07F17/00; C08F4/60; C08F4/642; C08F4/659; C08F4/6592; C08F4/74; C08F10/00; C08F10/04; C08F10/08; C08F10/14; C08F110/14; C08F210/16; C08F4/639; C08F4/6392; C08F110/02; C08F110/06; B01J31/16; C07C13/00; C07C51/16; C07C51/347; C07F17/00; C08F4/00; C08F10/00; C08F110/00; C08F210/00; C08F110/00; C08F210/00; (IPC1-7): C07F17/00; C08F4/642; C08F10/00; C08F110/14; C08F210/16.**

- European: B01J31/22D6; C07C13/567; C07C51/31; C07C51/373; C07C51/377; C07F17/00; C08F10/00

Application number: JP19980037503 19980219

Priority number(s): US19910734853 19910723

Also published as:

 EP0524624 (A2)  
 JP5239082 (A)  
 IE922381 (A1)  
 FI923337 (A)  
 EP0524624 (A3)

more >>

Report a data error he

### Abstract of JP10226695

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject new compound useful as a catalyst component for polymerizing olefins, etc., by reacting a transition metal compound with a fluorenyl compound in a liquid diluent comprising a non-halogenated liquid which is not coordinated with the transition metal of the metallocene.

**SOLUTION:** A new metallocene of the formula [Fl is fluorenyl radical; Cp is cyclopentadienyl, indenyl, tetrahydroindenyl, fluorenyl radical; R is a 1-20C organic radical; R" is a structural bridge binding (FIRn) to (Cp Rm); Me is a metal in the groups IVB and VB of the periodic table; Q is a 1-20C hydrocarbyl radical, a hydrocarbyloxy radical, a halogen; (x) is 1, 0; (k) is a number sufficient for accomplishing the residual atomic valency of Me; (m), (n) are each 0-7] [e.g. (1,1-difluorenylmethane)zirconium chloride]. The compound of the formula is useful; as a catalyst component for polymerizing olefins, etc. The compound of the formula is obtained by reacting a noncross-linked fluorenyl compound with CH<sub>3</sub>Li and a transition metal chloride in a solvent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226695

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 17/00

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

10/00

10/00

110/14

110/14

210/16

210/16

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-37503  
(62) 分割の表示 特願平4-163092の分割  
(22) 出願日 平成4年(1992) 6月22日

(31) 優先権主張番号 7 3 4 8 5 3  
(32) 優先日 1991年7月23日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000411  
ファイリツプス ビトローリアム カンパニ  
ー  
アメリカ合衆国オクラホマ州パートルスビ  
ル (番地なし)  
(72) 発明者 ヘルムート ジー. アルト  
ドイツ連邦共和国ベイロウス, ロッツベッ  
クストラーセ 71  
(72) 発明者 シィリアック ヨゼフ バラッカル  
ドイツ連邦共和国ベイロウス, プサルドベ  
グ 29  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオレニル含有メタロセンおよびオレフィン重合におけるその利用

(57) 【要約】

【課題】 オレフィンの重合に用いる触媒としてフルオ  
レニル含有メタロセンを提供する。

【解決手段】 フルオレニル含有メタロセンを、

a) メタロセンの遷移金属と配位結合しない非ハロゲン  
化液体から本質的に成る液体希釈剤の存在下、アルカリ  
金属アルキルをフルオレニル含有化合物と反応させ、フ  
ルオレニルの塩を製造し、そして

b) それからフルオレニルの塩を式  $Me Q_k$  ( $Me$  は周  
期表の第 I V B、V B または V I B 族金属であり、それ  
ぞれの  $Q$  は同じまたはちがうものであり 1 ~ 20 個の炭  
素原子を有するヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオ  
キシまたはハロゲンであり、 $k$  は  $Me$  の残りの原子価を  
満たすのに十分な数である) の遷移金属化合物と反応さ  
せることから成り、遷移金属化合物およびフルオレニル  
の塩の反応はメタロセンの遷移金属と配位結合しない非  
ハロゲン化液体から本質的に成る液体希釈剤の存在下行  
なうことを特徴とする方法によって得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I):

【化1】

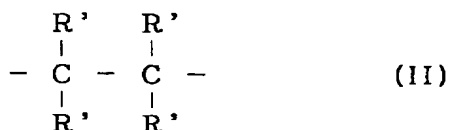
$$R''_x (F1R_n) (CpR_m) MeQ_k \quad (I)$$
 (F1はフルオレニルラジカル、Cpはシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、またはフルオレニルラジカル、各々のRは同一或いは異なっており、そして1~20の炭素原子を有する有機ラジカル、R''は(F1R<sub>n</sub>)と(CpR<sub>m</sub>)を結合している構造的な橋、Meは周期表の第IVB、またはVB属である金属、各々のQは同一または異なっており、そして1~20の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシラジカルまたはハロゲン、xは1または0、kはMeの残りの原子価を完成するのに十分な数、nは0~7の範囲の数、mは0~7の範囲の数、但し、もし(CpR<sub>m</sub>)が未置換のフルオレニルであり、そしてxが0の条件では、nは1~7、そしてもしxが1で、Cpがシクロペンタジエニル、そしてR''がアルキレンラジカルである場合には、R''は-CH<sub>2</sub>-、またはアルキレン主鎖に少なくとも2つの炭素原子を有するアルキレンラジカル)のメタロセン。

【請求項2】 xが1である、請求項1に記載のメタロセン。

【請求項3】 (CpR<sub>m</sub>)と(F1R<sub>n</sub>)が異なる、請求項2に記載のメタロセン。

【請求項4】 R''が二価のメチレンラジカル -CH<sub>2</sub>-、またはR''が式II

【化2】



(それぞれのR'は水素、または1つのR'はメチル)である、請求項2、または請求項3に記載のメタロセン。

【請求項5】 Cpがインデニルである、請求項2~4の任意の1項に記載のメタロセン。

【請求項6】 R''がSi、Ge、またはSnを含み、R''がSiを含むときR''は好ましくはシリル、そして前記のメタロセンが好ましくはジメチルシリルジフルオレニルジルコニウムジクロライドである、請求項2または3に記載のメタロセン。

【請求項7】 xが0である、請求項1に記載のメタロセン。

【請求項8】 (F1R<sub>n</sub>)および(CpR<sub>m</sub>)が同一である、請求項7に記載のメタロセン。

【請求項9】 (CpR<sub>m</sub>)が、フルオレニル、シクロペンタジエニル、インデニル、またはメチルシクロペンタジエニルである、請求項7に記載のメタロセン。

【請求項10】 フルオレニルが未置換であるか、または1-メチルフルオレニル、1-tert-ブチルフルオレニル、2-エチルフルオレニル、2-tert-ブチルフルオレニル、4-tert-ブチルフルオレニル、4-メチルフルオレニル、2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル、または2,7-ジ-tert-ブチル-4-メチルフルオレニルである、請求項1~9の任意の1項に記載のメタロセン。

【請求項11】 メタロセンが、(1,1-ジフルオレニルメタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジフルオレニルエタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジフルオレニルエタン)ハフニウムジクロライド、(1,3-ジフルオレニルプロパン)ジルコニウムジクロライド、(1,3-ジフルオレニルプロパン)ハフニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-メチル-2-フルオレニルエタン)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルジフルオレニルジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(1-メチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(1-メチルフルオレニル)エタン)ハフニウムジクロライド、(1,2-ジ(2-エチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(2-tert-ブチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(2-tert-ブチルフルオレニル)エタン)ハフニウムジクロライド、(1,2-ジ(1-tert-ブチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(4-メチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(4-メチルフルオレニル)エタン)ハフニウムジクロライド、(1,2-ジ(4-tert-ブチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1-(フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタン)ジルコニウムジクロライド、(1-(フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタン)ハフニウムジクロライド、(1-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタン)ジルコニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-シクロペンタジエニルエタン)ジルコニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-インデニルエタン)ジルコニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-インデニルエタン)ハフニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)ジルコニウムジクロライド、(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)ハフニウムジクロライド、(ビス-フルオレニルメタン)バナジウムジクロライド、(1,2-ジフルオレニルエタン)バナジウムジクロライド、(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)ジルコニウムトリクロライド、(1-フルオレニル-2-メチル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1-

(1-メチルフルオレニル)-2-(4-メチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-2-(フルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、(1,2-ジ(2,7-ジ-tert-ブチル-4-メチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライド、または(1,2-ジ-(1-メチル-4-メチルフルオレニル)エタン)ジルコニウムジクロライドである、請求項2に記載のメタロセン。

【請求項12】メタロセンが、1-(フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタンジルコニウムジクロライドである、請求項2に記載のメタロセン。

【請求項13】メタロセンが、ビス(1-メチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-メチル-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1-メチル-フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ビス(1-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2-エチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4-メチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、ビス(2-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(4-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(2,7-ジ-tert-ブチル-4-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、またはビス(2-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライドである、請求項7に記載のメタロセン。

【請求項14】オレフィンの重合方法であって、前記オレフィンを、適当な重合条件下で、請求項1~13の任意の1項に記載のメタロセン、および適当な有機金属助触媒、好ましくはアルキルアルミノキサンから成る助触媒、を含む触媒系と接触させることを特徴とする重合方法。

【請求項15】エチレンが $C_4 \sim C_8$ のアルファ-オレフィンモノマーと共に重合され、0.91以下の密度を有するコポリマーを作る方法であって、好ましくは0.90以下の密度、例えば約0.88、そして少なくとも約106%の相対モノマー分散度を有する、エチレンと1-ヘキセンとから本質的に成るコポリマーを製造する、請求項14に記載の方法。

【請求項16】4-メチル-1-ペンテンのホモポリマーを作る方法であって、前記のホモポリマーは、43.1 ppmにピークを有する $^{13}C$ NMRスペクトルを有し、このピークは42.0と43.5 ppmの範囲に存在する合計ピーク強度の0.5より大きく、そして好ましくは $^{13}C$ NMRスペクトルにおいて、約46.1 ppmのピーク以上で次に最も強いピークが、46.1 ppmと43.1 ppmの主ピークの間のいずれのピークよりも更に強く、そして43.1 ppmと35 ppmの間の次に最も強

いピークが、46.1 ppmと43.1 ppmの主ピークの間のいずれのピークより更に強い、請求項15に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

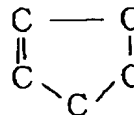
##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なメタロセン、より具体的には少なくとも1個のフルオレニル配位子を含む有機金属化合物に関するものである。もう一つの局面においては、本発明は有機金属フルオレニル化合物を含有する重合触媒系に関するものである。さらにもう1つの局面においては、本発明はこのような有機金属フルオレニル化合物を用いるオレフィンの重合方法に関するものであり、このような重合の結果得られるポリマーに関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】1951年におけるフェロセンの発見から、多数のメタロセンがシクロペンタジエニル構造を有する化合物とさまざまな遷移金属を結合することにより製造されてきた。ここで使われている用語「シクロペンタジエニル構造」とは以下の様な構造を示している。

##### 【化3】



【0003】ここで使われている用語「シクロペンタジエン型化合物」とはシクロペンタジエニル構造を含む化合物のことを示している。実施例は未置換シクロペンタジエン、未置換インデン、未置換フルオレンおよび未置換のこのような化合物のとりあわせを含む。テトラヒドロインデンもまた含まれる。

【0004】多くのシクロペンタジエン型メタロセンがオレフィン重合用の触媒系において有用であることがわかった。このようなシクロペンタジエニル型メタロセンの化学構造における変形が重合触媒としてのメタロセンの適合性に重要な影響を及ぼし得るということが当業界において注目された。たとえば、大きさおよびシクロペンタジエニル型の配位子への置換反応が、触媒の活性、触媒の立体選択性、触媒の安定性および結果として得られるポリマーの他の特性に影響を及ぼすということが分かったが、しかしさまざまな置換基の影響はまだ主として実験的事柄である、すなわち、実験は、シクロペンタジエニル型メタロセンの特定の型に対して有するであろう特定の変形の影響だけを決定するために行われなければならない。いくつかのシクロペンタジエニル型メタロセンのいくつかの実施例が米国特許NOS. 4,530,914、4,808,561および4,892,851に開示されている。

【0005】従来技術においてフルオレニル基を含有するメタロセンを予測した言及があるが、たいへん限られ

た数のフルオレニル含有メタロセンだけが、本発明より先に実際に製造されているに過ぎない。The Journal of Organometallic Chemistryの113巻、331～339ページ(1976)に、ビスフルオレニル二塩化ジルコニウムおよびビスフルオレニルジメチルジルコニウムの製造が開示されている。米国特許4,892,851およびThe New Journal of Chemistryの14巻、499～503頁(1990)にはそれぞれ配位子1,1-ジメチルメチレン-1-(フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)からのメタロセンの製造が開示されている。The New Journal of Chemistryの記事にはまたシクロペンタジエニルラジカルが第三位にメチル基を有している類似の化合物の製造も開示されている。ここで使われている用語フルオレニルとは別の方法で示さない限り9-フルオレニルのことを指す。

#### 【0006】

【発明の概要】本発明に従って、アルカリ金属アルキルをフルオレニルの塩を製造するためにメタロセンの遷移金属と配位結合しない非ハロゲン化液体から本質的になる液体希釈剤の存在下フルオレニル含有化合物と反応させ、フルオレニルの塩を式 $\text{MeQ}_k\text{X}_y$  (Meは周期表の第IVB, VB, またはVIB族金属であり、それぞれのQは同じまたは違うものであって、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシラジカルまたはハロゲンであり、Xはハロゲン、yはMeの原子価からkを減じた数、kはMeの残りの原子価を満たすのに十分な数である)の遷移金属化合物と反応させることから成り、遷移金属化合物およびフルオレニル塩との反応はメタロセンの遷移金属と配位結合しない非ハロゲン化液体から本質的に成る液体希釈剤の存在下行うことを特徴とするフルオレニル含有メタロセンの製造方法が供給される。

【0007】用語「から本質的に成る」の使用により、そのように定義された物質がこの用語の後に述べられる成分により与えられる望ましい特性に実質的に影響を与えるであろう成分を含まないということを意図している。結果的に得られたメタロセンは式 $\text{R}^n_x(\text{FlR}_n)(\text{CpR}_n)\text{MeQ}_k$ によって示され、Flはフルオレニルラジカルのものであり、Cpはシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニルまたはフルオレニルラジカルのものであり、それぞれのRは同じまたは違うものであって1～20個の炭素原子を有する有機基である、 $\text{R}^n$ は $(\text{FlR}_n)$ および $(\text{CpR}_n)$ が連結している構造的な橋であり、Meは周期表の第IVB, VBまたはVIB族の一員である金属であり、それぞれのQは同じまたは違うものであって1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシラジカルであり、xは1または0、kはM

eの残りの原子価を完成するのに十分な数であり、nは0～7の数そしてmは0～7の数である。

【0008】本発明のさらなる局面に従って、新規な一般式 $\text{R}^n_x(\text{FlR}_n)(\text{CpR}_n)\text{MeQ}_k$  (もし $(\text{CpR}_n)$ が未置換のフルオレニル、そしてxが0ならば、nは1～7であり、そしてもしxが1、そしてCpがシクロペンタジエニル、そして $\text{R}^n$ がアルキレンラジカルであるならば、 $\text{R}^n$ は $-\text{CH}_2-$ 、または少なくとも2個の炭素原子をアルキレン主鎖に有するアルキレンラジカルであるという条件で、Fl, Cp, R,  $\text{R}^n$ , x, k, nおよびmは上記に与えられた意味を持ち、そしてMeは周期表のIVB, またはVB, 族の金属である)のメタロセンが与えられる。好ましい態様として1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン二塩化ジルコニウムから本質的に成る新規なサンドウィッチ結合したメタロセンが供給される。

【0009】本発明はまたオレフィンを本発明の方法により製造されたフルオレニル含有メタロセンまたは適当な有機金属助触媒と組合せた前述の新規なメタロセンからなる触媒系と適当な反応条件下反応させることからなる前記オレフィンの重合方法も扱っている。

【0010】本発明のさらなる局面に従って、新規なホモポリマーおよびコポリマーがこのような重合の結果得られる。

【0011】本発明に従って製造されたメタロセンは広く2つの一般的なはんちゅうとなる。1つのはんちゅうはどちらかが置換されたまたは未置換のフルオレニルラジカルが架橋構造 $\text{R}^n$ によってもう1つのシクロペンタジエニル型ラジカルと結合しているメタロセンを含む。これらのメタロセンはここでは架橋メタロセンのことをいっている。メタロセンの製造において用いることができるフルオレニル含有シクロペンタジエニル型化合物の製造方法が特願平4-116375に開示されている。

【0012】前に述べた式における金属Meは周期表の第IV, VB, またはVIB族金属から選択される。今のところ好ましい金属は、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、およびバナジウムである。 $\text{R}^n$ は任意の適当な架橋構造から選択することができる。典型的な例にはヒドロカルビル及びゲルマニウム、シリコン(通常シリルラジカルなどの部分として)、リン、ホウ素、アルミニウム、錫、酸素、窒素などの異原子を含むアルキレンラジカルが含まれる。 $\text{R}^n$ 架橋がヒドロカルビルの時、本質はフェニル置換されたアルキルのような芳香族でありうる。しかし今のところ好ましい方法では脂肪族アルキレン架橋を用いている。今のところ最も好ましい架橋はヒドロカルビルまたは異原子を含有する1～6個の炭素原子を有するアルキレンラジカルである。特に好ましい実施態様においてはkはMeの原子価マイナス2と等しい。

【0013】置換基 $\text{R}^n$ は広い範囲の置換基から選択する

ことができる。好ましい実施態様においては、置換基Rは1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルからそれぞれ自由に選択される。特に好ましい実施態様においては、ヒドロカルビルラジカルRはアルキルラジカルである。さらに好ましくはアルキルRラジカルは1~5個の炭素原子を有する。それぞれのQは例えばアリール、アルキル、アルケニル、アルカリルなどのヒドロカルビルラジカルまたは1~20個の炭素原子を有するアリールアルキルラジカル、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルオキシラジカルまたはハロゲンである。

【0014】模範的なQヒドロカルビルラジカルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セシル、2-エチルヘキシル、フェニルなどを含む。ハロゲン原子の例は塩素、臭素、フッ素およびヨウ素であり、これらのハロゲン原子の中で塩素が今のところ好ましい。模範的なヒドロカルビルラジカルはメトキシ、エトキシ、プロボキシ、ブトキシ、アミロキシなどである。

【0015】前述の式の範囲内にある非架橋メタロセンの説明のしかし非制限的な例は、ビス-(1-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(1-メチルフルオレニル)ジメチルジルコニウム、ビス(1-メチルフルオレニル)二塩化ハフニウム、ビス(1-tert-ブチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(2-エチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(4-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(4-メチルフルオレニル)二塩化ハフニウム、ビス(2-tert-ブチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(4-tert-ブチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(2,7-ジ-tert-ブチル-4-メチルフルオレニル)-二塩化ジルコニウムなどを含む。

【0016】架橋フルオレニル配位子を含むメタロセンの説明のしかし非制限的な例は、例えば(1,1-ジフルオレニルメタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジフルオレニル)エタン二塩化ジルコニウム、(1,3-ジフルオレニルプロパン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジフルオレニルエタン)二塩化ハフニウム、(1,3-ジフルオレニルプロパン)二塩化ハフニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-フルオレニルエタン)二塩化ジルコニウム、ジメチルシリルジフルオレニル二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(1-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(1-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ハフニウム、(1,2-ジ(2-エチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(2-tert-ブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(2-tert-ブチルフルオレニル)エタン)二塩化ハフ

ニウム、(1,2-ジ(1-tert-ブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(4-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(4-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ハフニウム、(1,2-ジ(4-tert-ブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、1-(フルオレニル)-2-(シクロペンタジエニル)-メタン二塩化ジルコニウム、1-(フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタン二塩化ハフニウム、1-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)メタン二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-シクロペンタジエニルエタン)-二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-インデニルエタン)二塩化ハフニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)-二塩化ハフニウム、(ビス-フルオレニルメタン)二塩化バナジウム、(1,2-ジフルオレニルエタン)二塩化バナジウム、(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)三塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-(1-メチルフルオレニル)-2-(4-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)-2-(フルオレニル)-エタン)二塩化ジルコニウム、(1,2-ジ(2,7-ジ-tert-ブチル-4-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウムなどを含む。

【0017】特に好ましいメタロセンの種は、少なくとも1つ置換されたフルオレニルラジカルすなわち少なくとも1つの $F1R_n$  ( $n$ は1~7)があるものを含む架橋および非架橋メタロセンを含む。

【0018】ここで使われているような用語遷移金属化合物とは式 $MeQ_k$  ( $Me$ 、 $Q$ および $k$ は前に定義されているようなもの)の化合物を含む。いくつかの非制限例は、四塩化ジルコニウム、三塩化ハフニウム、シクロペンタジエニル三塩化ジルコニウム、フルオレニル三塩化ジルコニウム、3-メチルシクロペンタジエニル三塩化ジルコニウム、インデニル三塩化ジルコニウム、4-メチルフルオレニル三塩化ジルコニウムなどを含む。

【0019】今のところ好ましい非架橋メタロセンは、置換フルオレニルアルカリ金属塩をビス(置換フルオレニル)ハロゲン化金属を形成するために第IVB、VB、VIB族金属の無機ハロゲン化合物と反応させることにより製造される。特に好ましい実施態様においては、式 $(F1R_n)R''$  ( $CpR_m$ ) ( $F1$ 、 $R$ 、 $R''$  および $m$ は前に定義されたものであり $n$ は1~7最も好まし

くは1~4である)の架橋フルオレニル化合物が用いられる。

【0020】Qがハロゲン以外のものであるメタロセンは、従来技術のメタロセンにおけるこのような配位子を形成するための従来用いられていたような条件下ハロゲン化合物の形のメタロセンをヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシラジカルのアルカリ金属塩と反応させることによりたやすく製造することができる。例えば、前述の J. Organomet. Chem. 113, 331~339 (1976) を参照。本発明の方法は、少なくとも1つのQがヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシである式

$\text{Me Q}_x \text{X}_y$  の化合物を架橋または非架橋フルオレニル化合物のアルカリ金属塩と反応させることを含む。

【0021】フルオレニル含有塩および遷移金属化合物の反応はハロゲン化されていないそして遷移金属化合物に配位結合していない液体希釈剤の存在下行う。このような適当な液体の例はジエチルエーテルなどの一酸素非環式エーテル化合物並びにトルエン、ペンタン、またはヘキサンなどの炭化水素を含む。このようなハロゲン化されていない、配位結合しない溶剤の使用により大量の実質的に純粋なメタロセンが安定した形で一般に得られ、例えばTHFが希釈剤として用いられる場合よりも高温条件下で反応がしばしば行われるということが分かった。配位子として用いられているフルオレニル含有塩もまた、ハロゲン化されないそして遷移金属に配位結合しない液体希釈剤中で製造される。

【0022】架橋または非架橋フルオレニル化合物のアルカリ金属塩の形成は当業界で知られている一般に任意の技術を用いて形成することができる。例えばこのようなものはアルカリ金属アルキルをシクロペンタジエニル型化合物、1分子につき2個のシクロペンタジエニル型ラジカルを有する架橋化合物と反応させることにより製造することができる。存在するアルカリ金属アルキル対シクロペンタジエニル型ラジカルのモル比は変化し得るが、一般にその比は約0.5/1~約1.5/1の範囲であろう、さらにより好ましくは約1/1であろう。典型的に、アルカリ金属アルキルのアルカリ金属は、ナトリウム、カリウムおよびリチウムが選択されるであろう、そしてアルキル基は1~8個の炭素原子を有するであろう、より好ましくは1~4個の炭素原子を有するであろう。架橋または非架橋フルオレニル化合物対遷移金属化合物のモル比は望まれる結果によって広い範囲にわたって変化し得る。しかし典型的に非架橋フルオレニル化合物を用いる場合、非架橋フルオレニル化合物対遷移金属化合物のモル比は約1:1~約2:1の範囲であり、架橋フルオレニル化合物を用いる場合、架橋フルオレニル化合物対遷移金属化合物のモル比は約1:1である。

【0023】結果として得られたメタロセンは逡過、抽出、結晶化および再結晶などの当業界で公知の従来技術

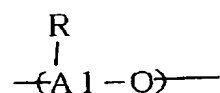
を用いて回収および精製することができる。副産物不純物をほとんど含まない形でメタロセンを回収することが一般に望ましい。従ってかなり純粋なメタロセンを得るためには再結晶および分別結晶が望ましい。ジクロロメタンはこのような再結晶に対しとくに有用であることが知られている。一般に非架橋フルオレニル化合物に由来するメタロセンは架橋フルオレニル化合物から形成されたメタロセン化合物より不安定であることが知られている。さまざまなメタロセンの安定性は変化するので、メタロセン製造後すぐ使用するかまたは少なくともそれらの安定性を援助する条件下で保管することが一般に望ましい。例えばメタロセンは低温つまり酸素または水の存在下0℃以下で一般に保管することができる。

【0024】結果として得られたフルオレニル含有メタロセンはオレフィン単量体を重合するための適当な助触媒と共同して用いることができる。このような方法において、メタロセンまたは助触媒は固形の不溶性粒状支持体上で用いることができる。

【0025】適当な助触媒の例はオレフィン重合触媒を含む遷移金属とともに従来用いられていた任意のそれらの有機金属助触媒を一般に含む。いくつかの典型的な例は周期表の第IA、IIA、およびIVB族金属の有機金属化合物を含む。このような化合物の例は、有機金属ハロゲン化合物、有機金属ハロゲン化合物およびさらに金属ハロゲン化合物を含んだ。いくつかの具体的な例はトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチル塩化アルミニウム、ジエチルハロゲン化アルミニウムなどである。

【0026】現在最も好ましい助触媒はオルミノオキサンである。このような化合物は以下のような式(Rは1~5個の炭素原子を一般に有するアルキル基である)のくりかえし単位を有するこれらの化合物である。

【化4】



ポリ(ヒドロカルビル酸化アルミニウム)とも時々よばれるアルミノオキサンは当業界では公知であり、有機ヒドロカルビルアルミニウム化合物と水を反応させることにより一般に製造される。このような製造技術は米国特許3,242,099および4,808,561に開示されている。現在好ましい助触媒はそれぞれ時々ポリ(メチル酸化アルミニウム)およびポリ(エチル酸化アルミニウム)ともよばれるトリメチルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウムのどちらかから製造される。米国特許NO. 4,794,096に開示されているように、トリアルキルアルミニウムと共同してアルミノオキサンを用いることは本発明の範囲内でもある。

【0027】アルミノオキサン助触媒と共同してフルオレニル含有メタロセンはオレフィンの重合に用いること

ができる。一般にこのような重合は触媒と助触媒が溶解性である均質系において行われるであろう、しかし、スラリーまたはガス相重合において、支持された形の触媒および/または助触媒の存在下重合を行なうことは本発明の範囲内である。2つまたはそれ以上のフルオレニル含有メタロセンの混合物または、1つまたはそれ以上の他のシクロペンタジエニル型メタロセンと発明したフルオレニル含有メタロセンの混合物を用いることは本発明の範囲内である。

【0028】フルオレニル含有メタロセンは、アルミノオキサンと一緒に用いると、2～10個の炭素原子を有するモノ不飽和脂肪族 $\alpha$ -オレフィンの重合にとくに有用である。このようなオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、3-エチルブテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジエチル-1-ヘキセン、3-4-ジメチル-1-ヘキセンなどおよびそれらの混合物である。触媒はエチレンまたはプロピレンおよびほんの約12モル%、より典型的には10モル%以下という一般に少量のより高分子量のオレフィンのコポリマーを製造するのにとくに有用である。

【0029】重合はとくに用いられたメタロセンおよび望ましい結果により広い範囲の条件下で行なうことができる。メタロセンをオレフィンの重合に用いることのできる典型的な条件の例は米国特許3,242,099、4,892,851および4,530,914に開示されているような条件である。触媒系にもとづく任意の遷移金属を用いた従来技術において用いられていた一般に任意の重合処理は本発明のフルオレニル含有メタロセンとともに用いることができる。

【0030】一般にアルミノオキサ中のアルミニウムとメタロセン中の遷移金属のモル比は約0.1:1～約10<sup>5</sup>:1より好ましくは約5:1～約10<sup>4</sup>:1の範囲内であろう。一般に、重合は触媒に不利な影響を与えな

い液体希釈剤の存在下、行われるであろう。このような液体希釈剤の例は、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンなどである。重合温度は広い範囲にわたって変化し得る。温度は典型的には約-60℃～約280°の範囲内、より好ましくは約20℃～約160℃の範囲内であろう。典型的に圧力は約1～約500気圧の範囲内あるいはそれ以上であるだろう。

【0031】本発明により製造されたポリマーはそれぞれのポリマーの物理的性質から当業界における熟練者に明らかであろう広い使用範囲を有する。いくつかの触媒はシンジオタクティックポリマーの製造に有用である。ここで使われている用語シンジオタクティックポリマーとは、それぞれ相次ぐ単量体単位のアシル基がポリマーの平面の逆側上にある10個以上の単量体のくりかえし単位のセグメントを有する様なポリマーを含むことを意図している。一般に、このようなシンジオタクティックなミクロ構造を有するポリマーセグメントは少なくとも約40個の単量体くりかえし単位から形成される、そしてそれは、アシル基の位置がポリマーの平面と比べて1つの単量体単位から次の単量体単位に交互についているものである。

【0032】本発明のさらなる理解のために、そのさまざまな局面、目的および利点を以下のような実施例により説明する。

【0033】

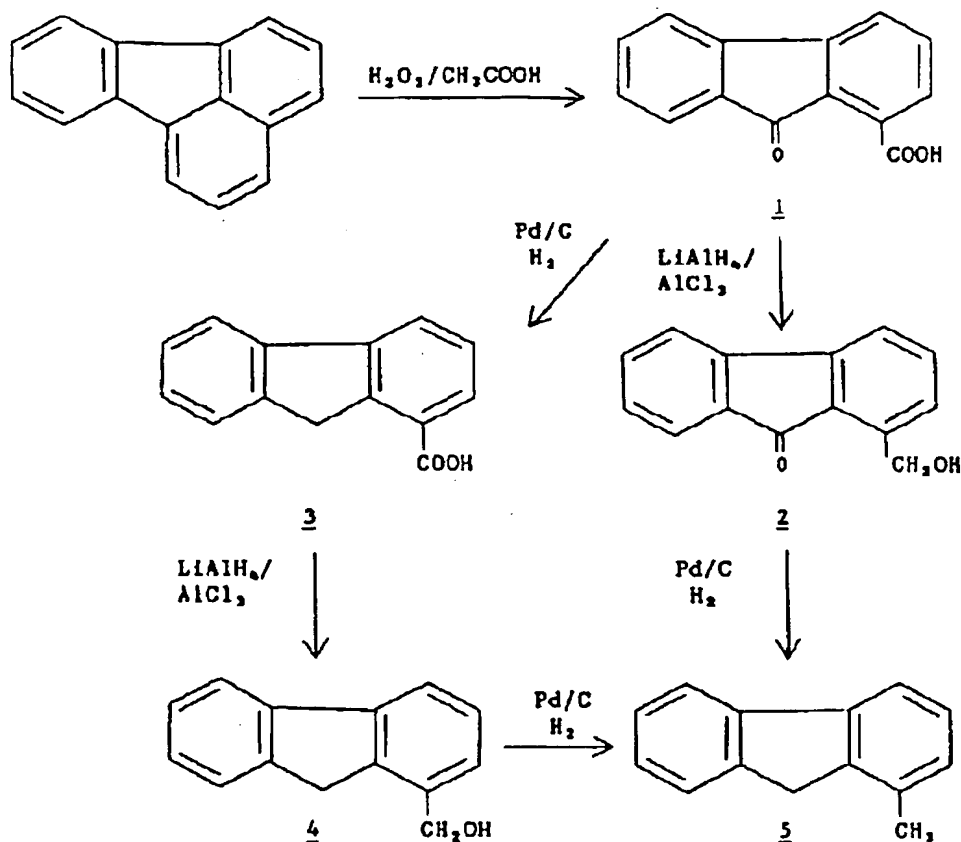
【実施例】

例I 1-メチルフルオレンの製造

2つの異なる反応計画がフルオランセンから1-メチルフルオレンを製造するために用いられた。反応計画は以下のような流れ図によって説明することができる。両方の計画は出発物質として1-カルボン酸フルオレノンの使用を含む。

【化5】





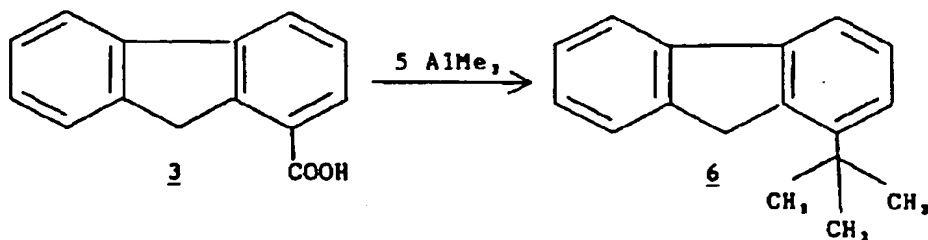
【0034】1-カルボン酸フルオレノンつまり式1を製造するために、20.2g (0.1m) のフルオレンセンを90℃で150mlの酢酸中に溶解した。その温度で200mlの30%水性 $\text{H}_2\text{O}_2$ を徐々に加えた。それから反応混合物をその温度で3時間かくはんした。反応のはじめに、明るい黄色沈殿が形成されたがそれはしばらくすると消えた。それから反応混合物を氷浴中で0℃まで冷却した。橙色の沈殿が形成された、そして濾去した。濾液を冷たい希釈された水性 $\text{HCl}$ 中に注いだ。橙黄色の沈殿が形成され、それを $\text{H}_2\text{O}$ で2度洗浄しそれから未反応フルオレンセンをとりのぞくために水性 $\text{NH}_3$ 中に溶解した。それから混合物をろ過した。ろ液を $\text{HCl}$ で中和する際、橙色沈殿が形成された。その沈殿つまり1-カルボン酸フルオレノンをろ別し乾燥した。製造された量は13.4gであった。

【0035】計画1 約0.76g (0.02mmol) の $\text{LiAlH}_4$ を75mlのジエチルエーテルおよび( $\text{LiAlH}_4$ 上で乾燥された)25mlのテトラヒドロフランの混合物中に懸濁した。その混合物を氷浴中で0℃まで冷却した。それから1.35g (0.01mmol) の $\text{AlCl}_3$ を少量ずつ加え、その混合物を室温で15分間かくはんした。それから反応混合物を還流するために熱している間に400mlのテトラヒドロフラン中に溶解した4.2g (0.02mmol) のカルボン酸フルオレノンを滴下漏斗を通して加えた。かくは

んを、さらに30分間続けた。それから反応混合物を室温まで冷却し、未反応 $\text{LiAlH}_4$ を $\text{HCl}$ 水溶液で分解した。有機層を真空除去した。個体、つまり1-ヒドロキシメチルフルオレノン(式2)を3.2g回収した。粗製1-ヒドロキシメチルフルオレノンはさらに精製しないで用いることができる。約10重量%Pdを含む炭素触媒上の2gのパラジウムを測ってフラスコに入れ、そして4.2g (0.02mmol) の回収された1-メタノールフルオレノンを250mlのテトラヒドロフラン中に溶解、フラスコに加えた。水素化は1350mlの $\text{H}_2$ が消費されるまで室温で $\text{H}_2$ のわずかな過圧下で行なった。反応混合物をろ過し、ろ液の溶液を真空除去した。クリーム色の残留物をベンテンで抽出し、溶液をシリカをとうしてろ過し、溶液を真空除去した。結果として得られた生成物つまり1-メチルフルオレンは無色の固体で定量的な収量で形成された。

【0036】計画2 2つの方法においては、1-カルボン酸フルオレノンを1-ヒドロキシメチルフルオレノンから1-メチルフルオレンへの変換にかんして述べたように同じ方法でパラジウム炭素触媒を用いて変える。定量的な収量の1-カルボン酸フルオレンつまり式3が得られた。消費された水素の体積は960mlであった。この生成物を1-ヒドロキシメチルフルオレノンの製造にかんして述べたように、 $\text{LiAlH}_4$ および $\text{AlCl}_3$ を用いることにより1-ヒドロキシメチルフルオ

レンつまり式4にした。1-ヒドロキシメチルフルオレンをそれから1-メチルフルオレンを産するためにパラジウム炭素触媒および水素を用いて変えた。

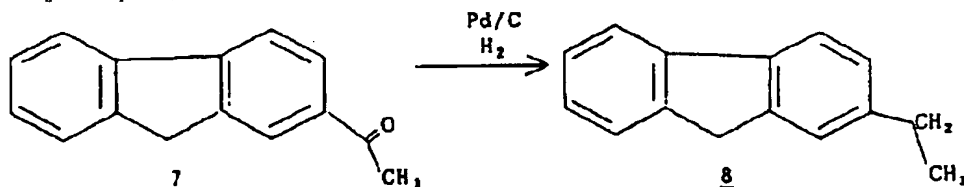


約2g (0.01mmol) の1-カルボン酸フルオレンを50mlのトルエン中に懸濁した。それから4.6ml  $\text{AlMe}_3$  をその溶液に加え、反応混合物を10時間還流した。加熱すると、反応混合物は均質な溶液を形成した。反応混合物を室温まで冷却しそれから水でひやした希釈水性 $\text{HCl}$ 中に注いだ。有機層を除去し、 $\text{H}_2\text{O}$ で洗浄、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。それから溶媒を

【0037】例II 1-tert-ブチルフルオレンの製造  
【化6】

真空除去した。無色の残留物をペンテンで抽出し、溶液をシリカを通してろ過し、溶媒を真空除去した。1-tert-ブチルフルオレン、式6の収量は定量的であった。

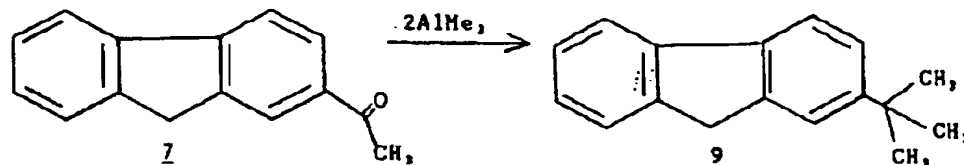
【0038】例III 2-エチルフルオレンの製造  
【化7】



この反応においては、2-アセチルフルオレンつまり式7を水素化によって2-エチルフルオレンにした。水素化反応は式6の化合物を式5の化合物に変換するのに用いた反応に類似していた。用いられた $\text{H}_2$ の体積は970mlであった。溶媒を真空除去後、クリーム色の固体が得られた。それをペンタン中に溶解し、溶液をシリカ

を通してろ過した。ペンタンを真空除去した。2-エチルフルオレンの収量は定量的であった。

【0039】例IV 2-tert-ブチルフルオレンの製造  
【化8】

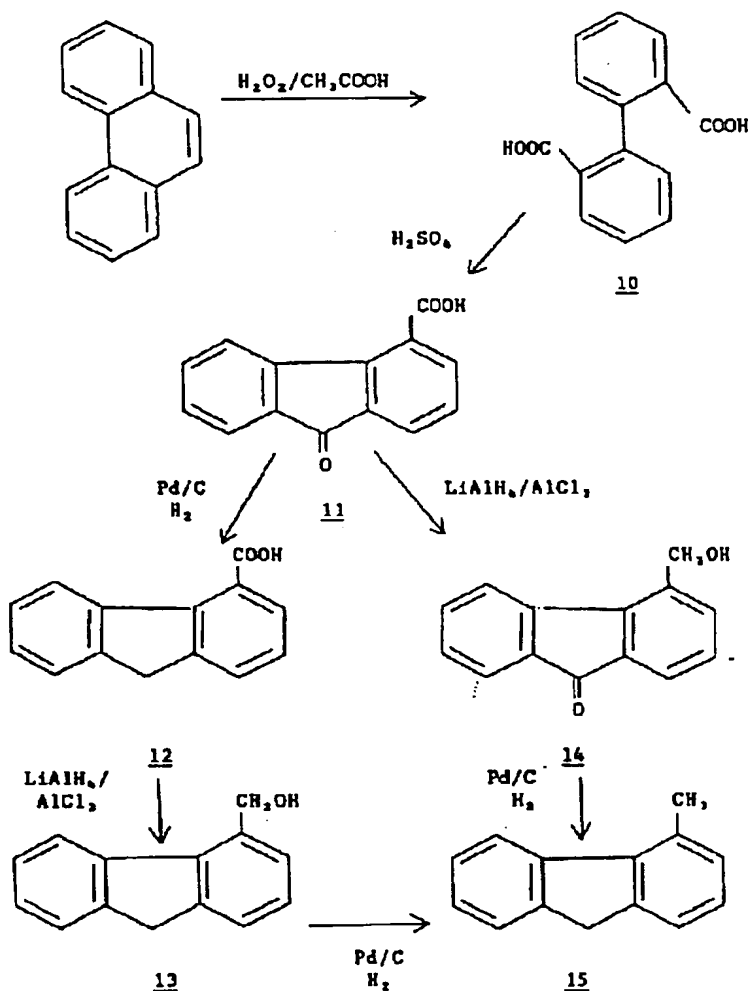


この反応においては、2-アセチルフルオレンをトリメチルアルミニウムと反応させた。メチル化は例IIにおいて述べられた化合物3から化合物6への変換に類似していた。しかし、この場合、わずかに2倍過剰の $\text{AlMe}_3$ が必要だった。2-tert-ブチルフルオレンが定量的な収量で白色固体として形成された。

【0040】例V 4-メチルフルオレンの製造

2つの異なった反応計画が4-メチルフルオレンつまり式15を製造するために用いられた。その計画は以下のように要約できる。

【化9】



【0041】どちらの計画も出発物質として4-カルボン酸フルオレン式11が必要である。この化合物は、無水酢酸を用いないということを除いてはJ. Org. Chem. 21, 243 (1956)において開示されている方法と類似の方法を用いて、フェナンスエンから製造された。かわりに、67%収量の2, 2'-ジカルボン酸ビフェニルつまり式10を得るために過酸化水素および酢酸を用いた。

【0042】式10のビフェニル生成物をそれからJ. Am. Chem. Soc. 64, 2845 (1942)において教示されている方法で硫酸を用いて酸化し、82%収量の4-カルボン酸フルオレンつまり式11が得られた。

【0043】計画1 式11の化合物を $\text{LiAlH}_4$ および $\text{AlCl}_3$ を用いて例Iと同じような方法で変えた。反応は80%収量の4-ヒドロキシメチルフルオレンつまり式14を製造した、それをそれから以前に述べたように水素およびパラジウム炭素触媒を用いてかえ

た。定量的な収量の4-メチルフルオレンが得られた。

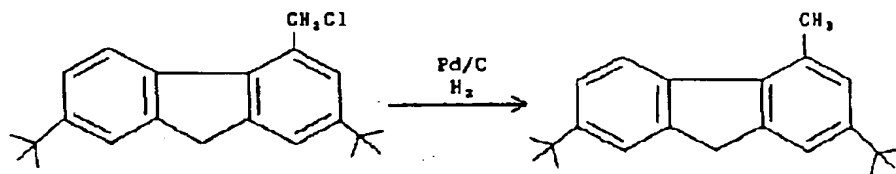
【0044】計画2 式11の化合物を前に述べた水素およびパラジウム炭素触媒を用いて変えた。反応は定量的な収量の4-カルボン酸フルオレンつまり式12を製造した。 $\text{LiAlH}_4$ および $\text{AlCl}_3$ をもちいるこの酸の変化により80%収量の4-ヒドロキシメチルフルオレンつまり式13が得られた。この生成物をそれから定量的収量の4-メチルフルオレンを製造するために水素およびパラジウム炭素触媒を用いて変えた。

【0045】例VI 4-tert-ブチルフルオレンの製造

4-カルボン酸フルオレンを60%収量の4-tert-ブチルフルオレンを製造するために例Iに述べたように一般にトリメチルアルミニウムと反応させた。

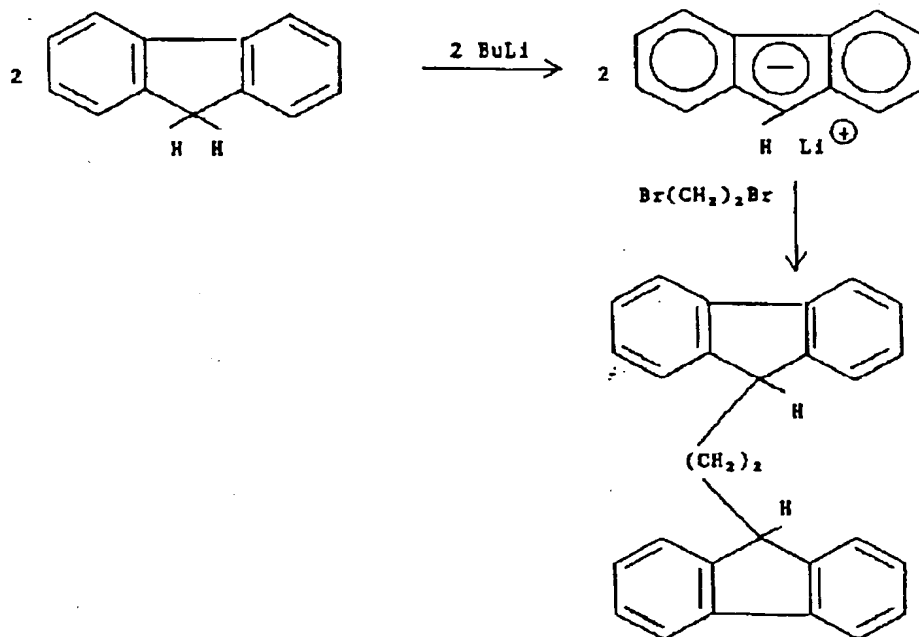
【0046】例VII 2, 7-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフルオレンの製造

【化10】



定量的な収量の2, 7-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフルオレンを得るために水素およびパラジウム炭素触媒を用いて、2, 7-ビス(tert-ブチル)-4-メチレン塩化フルオレンを変えた。

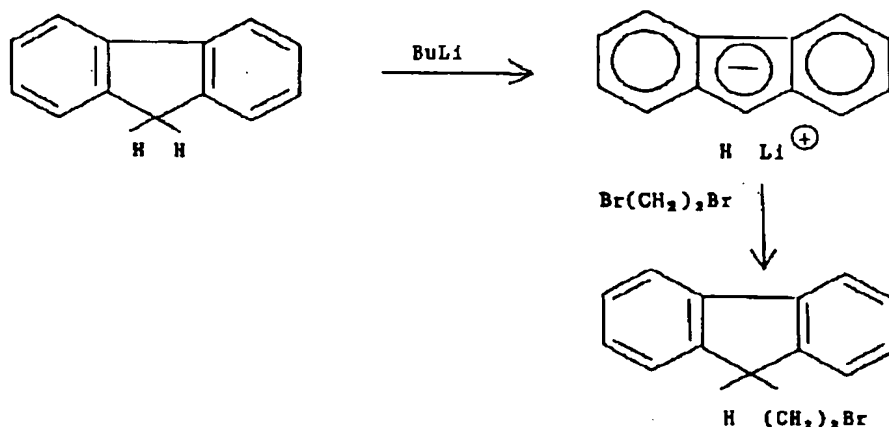
【0047】例VIII 1, 2-ビス(9-フルオレニル)エタンの製造  
【化11】



約8.3g(0.05m)のフルオレンを150mlのテトラヒドロフラン中に溶解した。それから31.8ml(0.05m)のブチルリチウム(ヘキサン中の1.6mol)をこの溶液に滴状に加えた。1時間後、25mlのテトラヒドロフラン中の2.3ml(0.25m)のジブロモエタンを加えた。その溶液を3時間かくはんした。黄色溶液を50mlの水性NH<sub>4</sub>Cl溶液(5gNH<sub>4</sub>Cl/50ml H<sub>2</sub>O)で洗浄し、50mlの水で洗浄し、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。

それから溶媒を真空除去した。明るい黄色残留物を25mlのペンテンで2回洗った。得られた黄色残留物は白色であった。収量は反応したフルオレンのモル数にもとづいて12.5gつまり約70%の収量であった。生成物は<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR、質量分光分析法およびガスクロマトグラフィーで確認した。

【0048】例IX 1-ブロモ-2-(フルオレニル)エタンの製造  
【化12】



この反応においては、8.3 g (0.05 m) のフルオレンを150 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した。それから31.8 ml (0.05 m) のブチルリチウム（ヘキサン中の1.6 m）をこの溶液中に滴状で加える。1時間後、この溶液を300 ml のペンタン中に9 ml (0.1 m) のジブromoエタンがかくはんされた溶液中に2時間以内に徐々に加えた。それから反応混合物を50 ml の水性 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液で処理し50 ml の水で洗浄した。有機層を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥した。それから溶媒を真空除去した。黄色の残留物をペンタン中に溶解した。そのペンタン溶液をシリカを通してろ過した。その溶液をもとの体積の約20%に濃縮し、生成物を $-30^\circ\text{C}$ で結晶化した。10.88 g の1-ブromo-2-(フルオレニル)エタンが得られた。生成物を $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ および質量分光分析法により特徴づけた。

【0049】例X いくつかのフルオレニル含有メタロセンを溶媒としてジエチルエーテルまたはトルエンのどちらかを用いて製造した。

【0050】ジエチルエーテルを溶媒として用いる場合、約1 mmol の各々架橋または非架橋フルオレニル化合物を200 ml のエーテル中に溶解した。それからジエチルエーテル中の1.6 m のメチルリチウムを溶液に加え、その結果シクロペンタジエニル型ラジカルそれぞれmmolにつき1 mmol のメチルリチウムを提供した。（例外は架橋フルオレニル化合物の一価の塩を製造するのが望ましい場合であろう。そのような場合には、ほんの約0.5 mmol のメチルリチウムがシクロペンタジエニル型ラジカルそれぞれmmol に対して用いられるであろう。）反応混合物をさらにメタンガスが発生しなくなるまでかくはんした。これは、室温で行なった。次に遷移金属ハロゲン化物を少量フルオレニル塩の溶液に加えた。フルオレニル化合物が一価の塩のとき遷移金属の量は約0.5 mmol、フルオレニル化合物が二価のとき約1 mmol であった。得られた溶液を典型的にはさらに30分間かくはんし、それから約50 ml に濃縮してろ過した。フィルター上にのこった

橙～赤色の固体をジクロロメタン中に溶解し、その結果得られた溶液を一般に約 $-78^\circ\text{C}$ で濃縮し再結晶した。

【0051】溶媒としてトルエンを用いて製造した試験においては、約1 mmol の架橋または非架橋フルオレニル化合物を250 ml のトルエン中に溶解した。これを非架橋化合物に対して1 mmol のメチルリチウムそして架橋フルオレニル化合物に対して2 mmol のメチルリチウムを得るのに十分な量でメチルリチウム（ジエチルエーテル中の1.6 m）と組み合わせた。（再び前の段落で述べた例外がまた適用される）それから反応混合物をメタンガスが発生しなくなるまで還流しながら加熱した。その溶液をそれから室温まで冷却した。それから遷移金属ハロゲン化物を溶液にゆっくりと加えた。再び約0.5 mmol の遷移金属化合物を2価のフルオレニル塩と一緒に用い、約1 mmol の遷移金属化合物を1価のフルオレニル塩と一緒に用いた。その懸濁液を約30分間かくはんした。それからその溶液を約50～75 ml に濃縮してろ過した。フィルター上の橙～赤色の固体をジクロロメタン中に溶解し、その結果得られた溶液を濃縮し $-78^\circ\text{C}$ に冷却すると、固体沈殿物としてメタロセンが得られた。

【0052】これらの一般的な処理が以下のようなメタロセンを製造するために用いられた：（1, 2-ジフルオレニルエタン）塩化ジルコニウム、（1-フルオレニル-2-インデニルエタン）二塩化ジルコニウムおよび二塩化ハフニウム、（1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン）二塩化ジルコニウム、（1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン）三塩化ジルコニウム、（1, 2-ジ（2-タートブチルフルオレニル）エタン）二塩化ジルコニウムおよび二塩基ハフニウム、（1, 2-ジ（2-メチルフルオレニル）エタン）二塩化ジルコニウム、（1, 2-ジフルオレニルエタン）二塩化ハフニウム、ビス（2, 7-タートブチル-4-メチルフルオレニル）二塩化ジルコニウム、（1, 3-ジフルオレニルプロパン）二塩化ジルコニウムおよび二塩化ハフニウム、（1-フルオレニル-2-メチル-2-フルオレニルエタン）二塩化ジルコニウム

ム、ジメチルシリルジフルオレニル二塩化ジルコニウム、(1, 2-ジ(1-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1, 2-ジ(1-タートブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウムおよび二塩化ハフニウム、(1, 2-ジ(2-エチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウムおよび二塩化ハフニウム、(1, 2-ジ(4-タートブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-シクロペンタジエニルエタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-3-インデニルプロパン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-シクロペンタジエニルエタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウム、(1-フルオレニル-2-メチル-2-(3-メチルシクロペンタジエニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-(1-メチルフルオレニル)-2-(4-メチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、(1-(1-タートブチルフルオレニル)-2-(4-タートブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム、ビス(2, 7-ジ-タートブチル-4-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、(1, 2-ジフルオレニルエタン)二塩化バナジウム、(1, 1-ジフルオレニルメタン)二塩化バナジウム、ビス(1-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(1-メチルフルオレニル)二塩化ハフニウム、ビス(2-エチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、ビス(4-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム、およびビス(4-メチルフルオレニル)二塩化ハフニウム。

#### 【0053】フルオレニルメタロセンの使用

本発明に従って製造されたいくつかのフルオレニル含有メタロセンについて、オレフィンの重合用触媒としてのそれらの有効性を評価した。評価した特別なメタロセンは以下のような表中に言及されている。

#### 触媒

- A (1, 2-ジフルオレニルエタン)二塩化ジルコニウム
- B (1-フルオレニル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウム
- C (1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)二塩化ジルコニウム
- D (1, 2-ジ(2-tert-ブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウム
- E ビス(2, 7-tert-ブチル-4-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウム
- F (1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)三塩化ジルコニウム
- G (1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウム

H (1, 2-ジフルオレニルエタン)二塩化ハフニウム

重合は助触媒としてメチルアルミノキサンを用いてオートクレブ型反応器中で行った。メチルアルミノオキシサンの原料は変化した。いくつかの試験において、Scheringから得られた30重量%のトルエン溶液を用いた。他の試験においては、Ethyl Corpから得られたメチルアルミノキサンの10重量%のトルエン溶液を用いた。本質的に不活性な条件下の乾燥箱中で固体のメタロセンを血清用瓶に加え、それからメタロセン溶液の公知の量をその瓶に加えた。アルミノキサン中のアルミニウム対メタロセン中の金属のグラム原子比は約2200:1であった。結果として得られた触媒系溶液のいくつかは1回以上の重合に用いられた。従って、全ての触媒系溶液を製造後すぐに用いなかった。最良の結果のために、製造後すぐに触媒系を用いることが望ましいと考えられる。

【0054】触媒系溶液を、特定の重合を行なうために適当に準備された重合反応器に加えた。典型的にプロピレンの重合用反応器は反応希釈剤として液体プロピレンを含んだ。エチレンまたは4-メチル-1-ペンテンの重合のために液体イソブタン希釈剤を用いた。触媒装入後単量体およびもし用いるなら水素を室温で加えた。反応器が選ばれた反応温度を維持するように冷却された時間の間反応を進めた。ほとんどの場合、重合が完了した後、希釈剤をフラッシュ除去し、ポリマー固体を回収し、特徴づけをした。ポリマーが低分子量であるかまたは実質的に全て溶液状であるいくつかの場合には、液体は排水されるであろう、そして未反応単量体、モノマーおよび/または希釈剤は蒸発除去されるであろう。

【0055】ポリマーおよび重合のさまざまな特性が特徴づけられた。さまざまな場合において測定された特性の例は、g/ml (ASTM D1505-68)で表わされる密度、ポリマーのg数/10分 (ASTM D1238-65T、条件L)で表わされるメルトフローインデックス、190℃でのポリマーのg数/10分 (ASTM D1238、条件E)で表わされる高荷重メルトフローインデックス、190℃でのポリマーのg数/10分 (ASTM D1238、条件E)で表わされるメルトインデックス、沸騰しているヘプタンを用いて抽出後残っている不溶性ポリマーの重量%により測定されるヘプタン不溶分、差動走査熱量法により℃で表わされる融点、サイズエクスクルージョン (size exclusion) クロマトグラフィーによる分子量つまりMwとしてここに示される重量平均分子量およびMnとしてここに示される数平均分子量、MwをMnでわることによって測定される不均質指数を含む。サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー (SEC) は、ポリエチレンなどのポリオレフィンにおいて一般にみられる広い範囲の分子量を分析することができるリニアークラム (linear column) を用いて行なった。

SECでは140℃でポリマーの1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液を用いた。固有粘度はMark-Houwink-Sakurada定数つまりIVのような以下の表に示される $dl/g$ で表わされる $k \cdot MW^a$ を用いてSECから計算した。ちがう表示がないかぎり、さまざまな特性を特徴づけるために用いる条件は評価される各々のポリマーに対して同じである。いくつかの場合、ポリマーについて赤外線および $^{13}C$ NMRスペクトルを測定した。NMRスペクトルはポリマーの1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶液について行なった。NMRスペクトルにおける基本標準はテトラメチルシランに基づい

た0ppmであった。

【0056】例XI (1, 2-ジフルオレニルエタン) 二塩化ジルコニウムによるエチレン重合  
エチレン単独でのおよびモノマーとの重合に対する(1, 2-ジフルオレニルエタン) 二塩化ジルコニウムの触媒としての有効性を評価するためにいくつかの重合試験を行なった。さまざまな重合変数および結果を以下の表に要約する。全ての以下のような表において用いたモノマーに対して報告された値はモノマーのgのことを言っている。収率もまたgで表す。

【表1】

表 I

試験	温度℃	触媒mg	$\Delta PC2$	$\Delta PH2$	ヘキセン	時間	収量	HLM/MI	密度	$M_w \times 10^3$	HI	IV
1	90	0.66	70	NA	NA	20	29.7	HLM=0	0.9384	633	3.9	5.79
2	70	0.66	70	25	NA	60	25.8	448/2.43	0.9732	114	21.8	1.32
3	70	1	70	25	NA	60	31.9	668/1.42	0.9759	116	19.4	1.34
4	70	1	50	25	NA	60	81	363.2/7.19	0.9698	71.9	10.6	7.1
5	90	0.66	70	2.7	90	60	8.15	5.1/0.042	0.8981	170	46.6	2.03
6	70	1.65	50	NA	90	70	161	HLM=0.13	0.8881	332	16.8	3.52
7	70	3	135	10	50	45	130	288.5/0.5	0.9154	165	23.2	1.88
8	70	1	70	25	50	60	72.5	900/7.975	0.9297	159	27.1	1.8
9	70	1	70	25	25	60	62.1	waxy	0.9478	24.1	7.1	0.41
10	70	1	150	25	50	60	79	79.6MI	0.9307	53.5	8.9	0.79

【0057】表には、フルオレニル含有メタロセンが広い範囲の特性を有するエチレンのポリマーを製造できるということが説明してある。水素の非存在下、ポリマーは低いHLMつまり高荷重メルトインデックスにより証明されるように非常に高い分子量物質であった。データはエチレンおよびヘキセンの共重合の結果低密度のポリマーを得ることができるということも説明している。

【0058】例XII 種々の架橋フルオレニルメタロセンによるエチレン重合

いくつかのエチレンの重合もまた他の非架橋メタロセンを用いて行なった。さまざまな重合変数および結果を以下のような表に要約する。前の表の試験4および5は比較のために含んだ。

【表2】

表 II

試験	触媒の型	温度℃	触媒mg	$\Delta PC2$	$\Delta PH2$	ヘキセン	時間	収量	HLM/MI	密度	$M_w \times 10^3$	HI	IV
4	A	70	1	50	25	NA	60	81	363.2/7.19	0.9698	7.9	10.6	7.1
11	B	70	1.4	50	25	NA	60	100	811.8/19.6	0.9727	4.7	6.6	0.78
12	C	70	1	70	25	NA	60	21	0.06 HLM	0.9517	-	-	-
13	C	70	2	250	25	NA	60	37	0.07 HLM	0.9568	-	-	-
14	C	70	2	70	3	90	60	137	18.3/0.15	0.8817	1.7	4.4	1.6
5	A	70	0.66	70	2.7	90	60	8.15	5.1/0.042	0.8981	1	56.6	2.03

【0059】表には(1-フルオレニル-2-インデニルエタン) 二塩化ジルコニウムつまり触媒Bおよび触媒Cつまり(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン) 二塩化ジルコニウムもまたエチレンの重合に相当であるということを説明している。触媒CはHIMI値によって示されるように高分子重物質を与えた。試

験14は触媒Cもまたエチレンとヘキセンのコポリマーを製造できるということを説明している。本試験で製造された特別なコポリマーはそれが12.4mol%のモノマーおよび相対的な105.9のモノマー分散性を含んでいるということにおいてとくに非有用である。mol%モノマーおよび相対的モノマー分散性を米

国特許4,522,987に開示されている技術を用いてNMR分光分析法から測定した。このようなポリマーは低密度のスーパーランダム (super random) コポリマーつまりスーパーランダムな分散性のコモノマーを有するポリマーとして示すことができる。

【0060】例XIII 種々のフルオレニルメタロセ

#### ンによるプロピレン重合

いくつかのプロピレンの重合をさまざまなフルオレニル含有メタロセンを用いて行なった。その反応変数および結果を以下の表に要約する。

【表3】

表 III

試験	触媒 の型	温度℃	触媒mg	$\Delta PC2$	時間	収量	MF	密度	$M_w \times 10^{-3}$	HI	IV	不溶分	M.P.℃
15	C	60	3	NA	30	360	19.6	0.8843	83.3	3.6	0.78	98.6	132.6
16	C	60	1	NA	60	230	14.6	0.8812	94	4.3	0.86	92.4	133.6
17	C	60	1	3.5	60	431	15.6	0.8829	89.3	2.3	0.83	98.1	134.6
18	C	70	1	10	60	400	27	0.8797	74.8	2.1	0.72	78.5	134.8
19	C	70	1	5	60	16	NA	-	-	-	-	94.7	133
20	D	60	2.3	NA	60	270	-	<0.8740	51.6	2.5	0.55	83.4	-
21	B	60	1.6	10	60	9.5	-	-	-	-	-	-	-
22	E	23.4	1.6	0	60	0	-	-	-	-	-	-	-
23	F	70	2.5	25	60	3	-	-	-	-	-	-	-
24	F	70	2.5	25	60	5	-	-	-	-	-	-	-

【表4】

表 III (つづき)

試験	触媒 の型	温度℃	触媒mg	$\Delta PC2$	時間	収量	MF	密度	$M_w \times 10^{-3}$	HI	IV	不溶分	M.P.℃
26	B	70	5	10	60	460	-	-	-	-	-	-	-
27	H	70	2	10	60	82	-	-	-	-	-	-	-
28	A	70	3	10	5	30	-	-	-	-	-	-	-
29	I	70	5.2	10	60	182	-	-	-	-	-	-	-

【0061】表IIIは触媒Cつまり(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)二塩化ジルコニウムを用いてプロピレンからポリマーを製造することができるということを説明している。試験15~17におけるデータはプロピレンがヘプタン不溶分値により説明されるように高度に結晶質であるということを示している。ポリマーが高レベルのシンジオタクティック分子構造を有することが信じられている。

【0062】試験20は触媒Dつまり(1,2-ジ(2-tertブチルフルオレニル)エタン)二塩化ジルコニウムを用いて結晶質のポリプロピレンを製造することができるということを説明している。

【0063】試験21は触媒Eつまり非架橋メタロセンビス(2,7-ジ-tertブチル-4-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウムが60℃でほんの少量の固体プロピレンを製造したということを説明している。試験22は触媒Eが0℃では全くとくに効果をもたなかったということを示している。

【0064】試験23および24では非サンドウィッチ結合したメタロセンつまりたった1つのシクロペンタジ

エニル型ラジカルが遷移金属に結合しているものを用いた。触媒により約45~55gの低分子量プロピレン溶液ポリマーの他に約3~5gの固体ポリマーを製造した。式または他の方法でちがう表示がないかぎり、ここで示されている全ての架橋メタロセンはサンドウィッチ結合している。

【0065】試験26では架橋メタロセン(1-フルオレニル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウムを用いた。この触媒により460gの固体ポリマーが産出されたが、ポリマーの94.4重量%が低分子量のキシレン可溶性ポリマーであった。

【0066】同様に試験27における架橋メタロセン(1-フルオレニル-2-メチル-2-インデニルエタン)二塩化ジルコニウムは82gの固体を産出したが、そのうちの88重量%は低分子量のキシレン可溶性物質であった。

【0067】試験28および29では1,2-ジフルオレニルエタンにもとづいた架橋メタロセンを用いた。ジルコニウムおよびハフニウムメタロセンのどちらも固体ポリプロピレンを産出した。



## 【0068】例XIV

触媒Cつまり(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)二塩化ジルコニウムは4-メチル-1-ペンテンの重合用触媒として評価された。用いられたメタロセンの量は5mgであった。重合は水素の圧力差を25にして水素の存在下行なった。重合温度は120°であり重合の長さは2時間であった。重合の結果33.330の重量平均分子量、1.8の不均質指数および0.12の計算された固有粘度を有する96.7gの固体が得られた。約92重量%の固体が沸騰ヘプタン中で不溶であった。ポリマーは197.9℃の融点を有した。回収したままのポリマーつまりヘプタン溶解分を除去しないポリマーについて<sup>13</sup>CNMRスペクトルを測定した。そしてそれはポリマーが本質的な量のシンジオタクティック官能性を含むということを示した。<sup>13</sup>CNMRスペクトルのコピーを表1に記載する。有意のピークが約22.8、24.8、26、31.8、42.8、43.1、46.1および46.2ppmで観察された。43.1ppmのピーク強度は42.0~43.5ppmの範囲における総ピーク強度の0.5よりも大きい。約46.2ppmのピークは46.1~43.1ppmでの主要なピークの中のどのピークよりも強い強度であった。さらに、約42.8ppmでのピークは46.1~43.1ppmでの主要なピークの中のどのピ

ークよりも強い強度であった。これらのピーク位置はテトラメチルシランに対する0ppmのピークに関するものである。

## 【0069】例XV

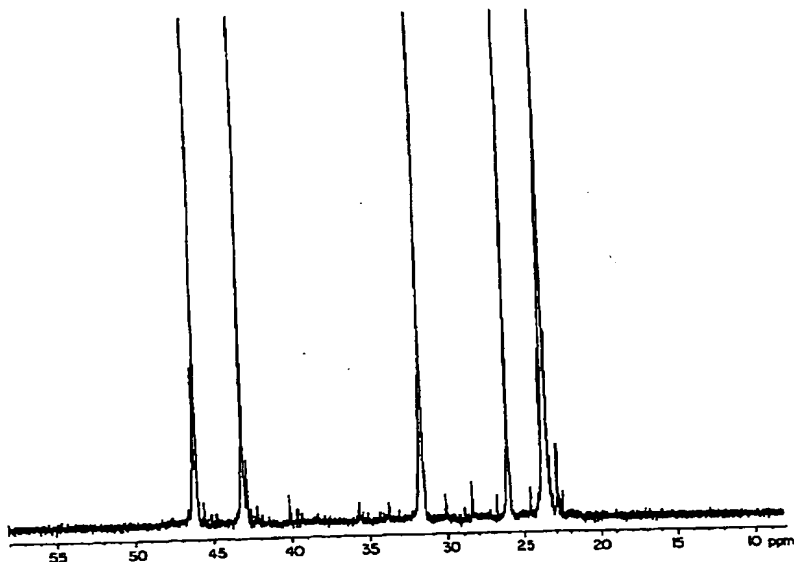
例XIIIで用いた条件下で、触媒Aつまり架橋触媒(1,2-ジフルオレニルエタン)二塩化ジルコニウムを用いて4-メチル-1-ペンテンを重合する試みを行なった。この場合、7mgの触媒を用いて180gの固体のアタックチックなワックス状のポリマーを得た。

【0070】類似の試験を4-メチル-1-ペンテンの重合において触媒Aのかわりに非架橋メタロセン、ビス(2-メチルフルオレニル)二塩化ジルコニウムを用いて行なった。この試験においては、5mgのメタロセンを用いて9.7gの固体ポリマーを回収した。ポリマーの2個のサンプルをヘプタンで抽出した。抽出の結果、54.8及び68.8のヘプタン不溶値が得られた。従って触媒は前の段落でのべた架橋触媒または架橋触媒Aのどちらかほど活性ではない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(1-フルオレニル-1-シクロペンタジエニルメタン)二塩化ジルコニウムを触媒として用いる4-メチル-1-ペンテンの重合により製造されるポリマーの<sup>13</sup>CNMRスペクトルである。

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 コンスタンティノス パトシディス  
ドイツ連邦共和国ベイロウス、レイネッカー  
ーストラーセ 15

(72)発明者 メルビン ブルース ウェルチ  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビ  
ル、ルイス ドライブ 4750

(72)発明者 ロルフ レオナード ガーツ  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビ  
ル、エスイー バーロウ ドライブ 4610

(72)発明者 エリック ツー イン シェ  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビ  
ル、ボックス 1330, ルーラル ルート  
ナンバー 2

(72)発明者 マックス ボール マックダニエル  
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビ  
ル、メルマート ドライブ 1601

(72)発明者 ジル アール. ホウリィ  
アメリカ合衆国オクラホマ州デュウィ, ノ  
ース ワイアンドotte 1022

(72)発明者 ポール デビッド スミス  
アメリカ合衆国テキサス州シーブルック,  
クレストウッド ドライブ 518